

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-105939

(43)Date of publication of application : 20.04.1999

(51)Int.Cl.

B65D 81/24  
B32B 15/08

(21)Application number : 09-286018

(71)Applicant : SHOWA ALUM CORP

(22)Date of filing : 02.10.1997

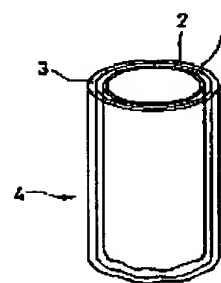
(72)Inventor : SHINOHARA TAKESHI

## (54) PACKAGING MATERIAL EXCELLENT IN CONTENT-RESISTANCE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a costless packaging material excellent in content-resistance, which brings out a corrosion-resistance even against highly corrosive contents, by using a laminate composite material of aluminum foil applied with a substrate treatment for chemicals-resistance, using a polyamide/epoxy-based dry laminate adhesive or a low density polyethylene as an adhesive.

**SOLUTION:** The packaging material depends on an essential condition that a polyamide/epoxy-based dry laminate adhesive or low density polyethylene is used as an adhesive for the packaging material, and a combined material of the adhesive and aluminum foil applied with a substrate treatment such as chlomite treatment zirconia-based treatment, or metal-coupling agent treatment, for instance, is used. This paper pipe 4 is constituted of three layers of inner face paper 1/reinforcing paper 2/outer face paper 3 as the whole body. The inner face paper 1 is constituted of a laminate composite material in which a specified adhesive and aluminum foil are used for the part of sealant film/ adhesive/aluminum foil constituting the inner face paper 1.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-105939

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 6 5 D 81/24

B 6 5 D 81/24

D

B 3 2 B 15/08

B 3 2 B 15/08

F

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-286018

(22) 出願日

平成9年(1997)10月2日

(71) 出願人 000186843

昭和アルミニウム株式会社

大阪府堺市海山町6丁224番地

(72) 発明者 篠原 健

大阪府堺市海山町6丁224番地昭和アルミ

ニウム株式会社内

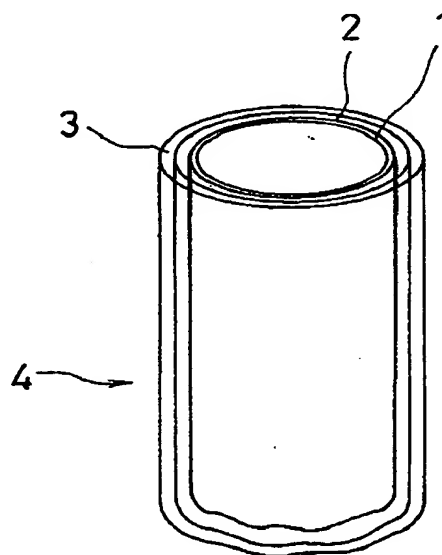
(74) 代理人 弁理士 菊地 精一

(54) 【発明の名称】 耐内容物性に優れた包装材料

(57) 【要約】

【課題】 腐食性の高い内容物を包装するため、低コストであり耐食性に富むドライラミネート接着剤及びアルミニウム箔の新規な組み合わせによるラミネート複合材を用いた耐内容物性に優れた包装材料の提供。

【解決手段】 内面にシーラントフィルムを接着剤を用いて積層したアルミニウム箔ラミネート複合材からなる包装材料において、シーラントフィルムと耐薬品性のある下地処理をしたアルミニウム箔を、接着剤としてポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤または低密度ポリエチレンを用いて積層したラミネート複合材が用いられた耐内容物性に優れた包装材料。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 内面にシーラントフィルムを接着剤を用いて積層したアルミニウム箔ラミネート複合材からなる包装材料において、シーラントフィルムと耐薬品性のある下地処理をしたアルミニウム箔を、接着剤としてポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤または低密度ポリエチレンを用いて積層したラミネート複合材が用いられたことを特徴とする耐内容物性に優れた包装材料。

【請求項2】 内面から、シーラントフィルム／（ポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤）／下地処理したアルミニウム箔、またはシーラントフィルム／低密度ポリエチレン／下地処理したアルミニウム箔からなるラミネート複合材の内面紙を用いたシーリング材の紙管タイプ用包装材料。

【請求項3】 シーラントフィルム／（ポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤）／OPPフィルム／（ポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤）／下地処理したアルミニウム箔／AC（アンカーコート材）／LDPE（低密度ポリエチレン）／ホットメルトからなるシーリング材の紙管タイプ蓋材用包装材料。

【請求項4】 シーラントフィルム／（ポリアミド／エポキシ系またはポリエステル／イソシアネート系ドライラミネート接着剤）／二軸延伸フィルム／（ポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤）／下地処理したアルミニウム箔／外装材からなるシーリング材のラミネート用包装材料。

【請求項5】 下地処理したアルミニウム箔が、塗布型クロメート処理、塗布型ジルコニア系処理または金属カップリング剤のいずれかの下地処理したアルミニウム箔である請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の包装材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐食性のある包装材料、特に腐食性のある有機溶剤を含む物質のためのアルミニウム箔ラミネート複合材の開発に関する。一般にアルミニウム箔ラミネート複合材は広く包装材料として用いられているが、本発明のアルミニウム箔ラミネート複合材は建築用シーリング材、特に変性シリコーンシーリング材の紙管タイプ、ラミネートタイプ（ソーセージタイプ）の包装材料として使用するのに好適である。

## 【0002】

【従来の技術】ドライラミネートによるアルミニウム箔ラミネート複合材は、一般に合成樹脂フィルムとアルミニウム箔をドライラミネート接着剤を用いて積層しているが、この際に使用するドライラミネート接着剤は、取扱性、接着強度などの優秀性から通常イソシアネート系のドライラミネート接着剤が用いられおり、この系のラミネート複合材が包装材料として広く用いられている。

一方建築用シーリング材としては、各種のシーリング材が用いられているが、硬化機構別に分類すると2成分系と1成分系に分類され、2成分系は更に湿気硬化型、酸素硬化型、乾燥硬化型及び非硬化型などに分類される。これらのタイプのシーリング材のうち、湿気硬化型及び酸素硬化型は特にバリアー性（耐透湿性、耐酸素透過性）が必要とされるところから、包装材料としてはバリアー性に優れたアルミニウム箔ラミネート複合材が主として用いられている。これらの包装形式としては、小口用としては紙管タイプ（使用するガンが安価であるが、容器処理に問題がある。）、ビル建設などの大量を必要とする場合にはラミネートタイプ（特殊なガンを必要とする。）が用いられている。

【0003】建築用シーリング材の包装として、アルミニウム箔ラミネート複合材を用いる包装の形式としては、シーラントフィルムが内面になり2成分系のシーリング材に接触するようになっている。変性シリコーンシーリング材は、変性シリコーン、可塑剤、充填剤、だれ防止剤、老化防止剤、脱水剤、接着付与剤、硬化触媒、着色剤などから構成されており、中にはアルミニウムに対して強い腐食性を有するものが含まれることが多い。シーラントフィルムはこれらの物質に十分な耐食性を有しており、それら腐食性物質単独では透過はほとんどないと考えられるが、それら腐食性物質が可塑剤などと共存する時は、その共同作用によりシーラントフィルムを透過易くなりアルミニウム箔を腐食させる。腐食が進行するとアルミニウム箔にピンホールが生じ、包装材料としてのバリアー性が失われることになる。このような腐食は温度が高いほど、保管期間が長いほど進行するので、これが進行すると商品の流通過程でシーリング材が硬化してしまい、使用できないなどの問題が生じてくる。アルミニウム箔に対する腐食性は変性シリコーン系のシーリング材が最も発生し易い。

【0004】このようなトラブルの対策として湿気硬化タイプのシーリング材のラミネートタイプの包装材料に、アルミニウム箔の腐食を防止するため、ポリアクリロニトリル（PAN）を使用したPAN／アルミニウム箔を含むラミネート複合材の提案がある（特開平7-89579号）。PANフィルムは耐食材としては極めて有効であり、シーリング材包装材料として優れたラミネート複合材となるものと思われるが、PANフィルムは極めて高価であると共に加工性に乏しく、また積層する時はPANフィルムの両面に接着剤が必要となり、加工工程も増え、PANの高コストに加え一層コスト高を招き、実用化するのには問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アルミニウムを腐食する腐食性の高い内容物、特に建築用変性シリコーンシーリング材を包装するため、低コストであってこれらの腐食性内容物に対し耐食性に富むドライラミネ

ート接着剤及びアルミニウム箔の新規な組み合わせによるラミネート複合材を用いた耐内容物性に優れた包装材料を開発することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1) 内面にシーラントフィルムを接着剤を用いて積層したアルミニウム箔ラミネート複合材からなる包装材料において、シーラントフィルムと耐薬品性のある下地処理をしたアルミニウム箔を、接着剤としてポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤または低密度ポリエチレンを用いて積層したラミネート複合材が用いられた耐内容物性に優れた包装材料、(2) 内面から、シーラントフィルム/(ポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤)/下地処理したアルミニウム箔、またはシーラントフィルム/低密度ポリエチレン/下地処理したアルミニウム箔からなるラミネート複合材の内面紙を用いたシーリング材の紙管タイプ用包装材料、(3) シーラントフィルム/(ポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤)/OPPフィルム/(ポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤)/下地処理したアルミニウム箔/AC(アンカーコート材)/LDPE(低密度ポリエチレン)/ホットメルトからなるシーリング材の紙管タイプ容器蓋材用包装材料、(4) シーラントフィルム/(ポリアミド/エポキシ系またはポリエステル/イソシアネート系ドライラミネート接着剤)/二軸延伸フィルム/(ポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤)/下地処理したアルミニウム箔/外装材からなるシーリング材のラミネート用包装材料、及び(5) 下地処理をしたアルミニウム箔が、塗布型クロメート処理、塗布型ジルコニア系処理または金属カップリング剤のいずれかの下地処理したアルミニウム箔である上記

(1)ないし(4)のいずれかに記載の包装材料、を開発することにより上記の目的を達成した。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の耐内容物性に優れた包装材料としてのアルミニウム箔ラミネート複合材は、使用目的により全体的な構成を異にするが、基本的な構成として内容物に接するシーラントフィルムと酸素や水分のバリアー層としてのアルミニウム箔との接着剤としてポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤または低密度ポリエチレンを用いると共に下地処理したアルミニウム箔の組み合わせを用いる点にある。

【0008】従来、アルミニウムの耐食性、装飾性、耐摩耗性を向上させる目的に対しては、陽極酸化を中心とした応用技術によってその役割が果たされてきた。しかし最近における新しい用途への応用など需要分野が広がるにつれて、より高い耐食性や種々の機能が要求されるようになり塗装処理(化学皮膜処理)も広く用いられるようになってきた。本発明で使用するアルミニウム箔の下地処理としては、いわゆる化学皮膜処理といわれる塗

布型クロメート処理、塗布型ジルコニア系処理あるいは金属カップリング剤による表面処理などのように、表面に耐食性の皮膜を作成する処理をすることである。

【0009】これらの化学皮膜処理のうち、連続コイル処理が可能で、水洗工程が不要なことから処理設備が簡単で、処理コストが安価になり、塗膜密着性が良好な塗布型クロメート処理が最も好ましい。塗布型クロメート処理としては、ポリアクリル酸-3価クロム化合物-フッ化物-りん酸を含む処理を行うことにより行うことができる。アルミニウムの化学皮膜処理としてはクロム処理ほど一般的ではないが、塗布型ジルコニア(例えばポリアクリル酸-ジルコニウム塩)系処理も同様に使用することができる。耐食性は効果的には塗布型クロメート処理とさほど変わらない。金属カップリング剤による処理としては、シランカップリング剤、アルキルチタネートなどのプライマー処理に使用されている金属カップリング剤を用いてアルミニウム箔の表面処理をすれば良い。

【0010】従来、二液反応型ドライラミネート接着剤としては取扱性、接着性能的に極めて優れているイソシアネート系ドライラミネート接着剤、例えばポリエステル/イソシアネート系ドライラミネート接着剤がほとんど用いられてきた。しかしこの系のドライラミネート接着剤を使用するかぎりには、いかなる下地処理をしたアルミニウム箔を組み合わせたラミネート複合材であっても、シーリング材中に含まれる腐食性物質の浸透をシーラントフィルムが完全に防止できずアルミニウム箔が腐食されるため建築用シーリング材の包装材料としては不適當であった。本発明においては、これを解決するために接着剤をポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤に切り替えた。そしてこのポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤は、下地処理したアルミニウム箔と組み合わせた時に耐食性、耐内容物性、ラミネート強度が顕著に向上することを見出したことにある。

【0011】またシーラントフィルムとアルミニウム箔の接着剤として、押出ラミ法により低密度ポリエチレン(LDPEということもある。)を用い、下地処理したアルミニウム箔と組み合わせたラミネート複合材も同様に耐食性、耐内容物性、ラミネート強度に優れた包装材料となることも見出した。以下具体的に建築用シーリング材の包装材料の構成の一例について説明するがこれは単に例示に過ぎないものであり、本発明の対象はシーリング材に限定されるものではなく、またその構成もこれに限定されるわけではない。

【0012】本発明の建築用シーリング材のドライラミネート接着剤使用紙管タイプの包装材料の構成としては、内面紙、補強紙及び外面紙から構成され、更に内面紙が例えば高密度ポリエチレンフィルム(HDPEフィルム)/(ポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤)/下地処理アルミニウム箔/糊/紙などの構成を

取っている。本発明の一つはこの包装材料の内面紙の構成に用いられる接着層とアルミニウム箔の組み合わせに関するものであり、またその蓋材に関するものである。ここで下地処理アルミニウム箔とは、前述した塗布型クロメート処理、塗布型ジルコニア系処理、あるいはチタン-シリコン-もしくはアルミニウムカップリング剤で表面処理したアルミニウム箔を意味する。

【0013】押出ラミ法による紙管タイプ包装材料の内面紙の構成としては、HDPEフィルム/LDPE/下地処理アルミニウム箔/糊/紙から構成できる。紙管タイプの蓋材としては、シーラントフィルム/(ポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤)/二軸延伸フィルム/(ポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤)/下地処理したアルミニウム箔/AC/LDPE/ホットメルトの構成を取ることにより耐食性、耐内容物性、ラミネート強度に優れた包装容器とすることができる。なお蓋材のシーラントフィルムとしては、中密度ポリエチレン(MDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)を使用できる。またホットメルトとはヒートシール用の低融点樹脂組成物またはワックスなどである。

【0014】またラミネートタイプ包装材料としては、シーラントフィルム/(ポリアミド/エポキシ系またはポリエステル/イソシアネート系ドライラミネート接着剤)/二軸延伸フィルム/(ポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤)/下地処理したアルミニウム箔/接着剤/印刷層/外装フィルムなどいくつかの組み合わせを使用できる。この場合、シーラントフィルムとしては、エチレン-アクリル酸共重合体(EAA)、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、LLDPE、LDPE、未延伸ポリプロピレンフィルム(CPP)などが使用できる。また二軸延伸フィルムとしては、延伸ナイロンフィルム(ONY)、延伸ポリエステルフィルム(PET)、延伸ポリプロピレンフィルム(OPP)などを使用できる。外装フィルムとしてはOPP、PET、ONY、セロファンなどを用いることができる。シーラントフィルム/二軸延伸フィルム間と、下地処理したアルミニウム箔/印刷層間の接着剤は、ポリアミド/エポキシ系またはポリエステル/イソシアネート系ドライラミネート接着剤が使用できるが、二軸延伸フィルム/下地処理したアルミニウム箔間に用\*

\*いるポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤を用いた方が、同一ラインで処理できるので製造コストを下げることができるメリットがある。

【0015】本発明のいずれの包装材料においても、接着剤として、ポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤または低密度ポリエチレンを用いると共に、アルミニウム箔として下地処理をしたもの、例えばクロメート処理、ジルコニア系処理または金属カップリング剤を用いて下地処理をしたアルミニウム箔の組み合わせを用いることを必須の要件とするものであり、この組み合わせにおいて始めて耐食性、耐内容物性、ラミネート強度を発揮できる包装材料が得られるものである。

【0016】本発明の紙管タイプの包装材の構成及び内面紙の構成について説明する。紙管4全体の構成は、図1に示すように、内面紙1/補強紙2/外面紙3の3層からなっている。本発明はこの内面紙1としてそれを構成するシーラントフィルム/接着剤/アルミニウム箔の部分に特定の接着剤及びアルミニウム箔を用いたラミネート複合材からなる包装材料であり、この内面紙1(包装材料)の外側には補強紙2及び外面紙3として更に何層かの紙、アルミニウム箔、塗装及びそれらを接着するための各種の糊剤が用いられる。このラミネート複合材は図2に示されるように管状に成形された紙管4の一部を構成する。図2は紙管キャップの一部の拡大図であり、蓋材5のシーラントフィルム面は内容物側に、ホットメルト面はキャップ材6側に向け、キャップ材6に蓋材5をホットメルトで接着した後、キャップ材6を紙管4に咬合して結合した断面図である。7はキャップを結合するためのねじ山である。キャップ材6の形状は一定していないので本図はその1例に過ぎない。

【0017】

【実施例】

(実験方法) 所定のラミネート複合材を用いてパウチを製造し、内容物として変性シリコン系シーリング材を充填し、シールして密封した。この包装袋を60℃で10日、30日及び60日の所定の期間保持し、包装袋のアルミニウム箔の腐食の観察、ラミネート強度の経時変化をチェックした。実施例において腐食の発生、ラミネート強度の低下の評価は表1に示す基準によって行った。

【0018】

【表1】

評価値	○	△	×	××
腐食発生	なし	小	中	大
ラミ強度低下	なし	小	中	大

【0019】(実施例1) 紙管タイプのラミネート複合材(内面紙)及び蓋材を、表2に示す構成で作成し、腐食試験及びラミ強度の経時変化をテストした。結果を表

2に示す。

【0020】

【表2】

実施例1 番号No.	内 面 紙						蓋 材			
	1 [実]	2 [実]	3 [比]	4 [比]	5 [比]	6 [比]	7 [実]	8 [比]	9 [比]	10 [比]
下地処理	処理済			未処理			処理済		未処理	
接着剤	A	LDPE	B	A	LDPE	B	A	B	A	B
ラミネート構成	HDPE50 /(A) /A1 9 /糊 /紙	HDPE30 /LDPE 20/ /A1 9 /糊 /紙	HDPE50 /(B) /A1 9 /糊 /紙	HDPE50 /(A) /A1 9 /糊 /紙	HDPE30 /LDPE 20/ /A1 9 /糊 /紙	HDPE50 /(B) /A1 9 /糊 紙	MDPE40 /(A) /OPP30 /(A) /A1 40 /AC /LDPE 20/ ネットネット	MDPE40 /(B) /OPP30 /(B) /A1 40 /AC /LDPE 20/ ネットネット	MDPE40 /(A) /OPP30 /(A) /A1 40 /AC /LDPE 20/ ネットネット	MDPE40 /(B) /OPP30 /(B) /A1 40 /AC /LDPE 20/ ネットネット
10 日	腐食 ○	○	×	○	○	×	○	○	○	○
	ラミ ○	○	×	○	○	×	○	×	×	×
30 日	腐食 ○	○	×	×	○	×	○	×	×	×
	ラミ ○	○	×	○	○	×	○	×	×	×
60 日	腐食 ○	○	×	×	○	×	○	×	×	×
	ラミ ○	○	×	△	△	×	○	×	×	×

下地処理したアルミニウム箔の下地処理面は、ドライラミネート接着層またはLDPEとの接着面である。 AC：二液硬化型ウレタン系アンカーコート材。

但し、アルミニウム箔：1N30-O材

下地処理：塗布型クロメート処理

接着剤A：二液反応型ポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤

同 B：二液反応型ポリエステル/イソシアネート系ドライラミネート接着剤

材料の厚さ：ミクロン

【0021】（実施例2）ラミネートタイプのラミネート複合材（内面紙）を表3に示す構成で作成し、腐食試験及びラミ強度の経時変化をテストした。結果を表3に示す。

【0022】

【表3】

実施例2 サンプルNo.		1 [実]	2 [比]	3 [比]	4 [比]
下地処理		処理済	処理済	未処理	未処理
接着剤		A	B	A	B
サンプル構成		PET 12/ (A)/ Al 9/ (A)/ ONY 15/ (A)/ EAA 30	PET 12/ (B)/ Al 9/ (B)/ ONY 15/ (B)/ EAA 30	PET 12/ (A)/ Al 9/ (A)/ ONY 15/ (A)/ EAA 30	PET 12/ (B)/ Al 9/ (B)/ ONY 15/ (B)/ EAA 30
10 日	腐食	○	×	○	×
	ラミ 強度	○	×	○	×
30 日	腐食	○	×	×	×
	ラミ 強度	○	×	○	×
60 日	腐食	○	×	×	×
	ラミ 強度	○	×	△	×

注) 条件及び記号は、表2と同じである。

【0023】

【発明の効果】本発明は、内面にシーラントフィルムを接着剤を用いて積層したアルミニウム箔ラミネート複合材からなる包装材料において、シーラントフィルムとアルミニウム箔として耐薬品性のある下地処理をしたアルミニウム箔を、接着剤にポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤または低密度ポリエチレンを用いて積層したラミネート複合材を用いることにより、低コストであって、建築用変性シリコーンシーリング材などの腐食性の高い内容物に対しても十分に耐食性を発揮し、アルミニウム箔の腐食によるピンホールなどにより吸湿、酸素バリア性の喪失などが無い耐内容物性に優れた包装

30 材料を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

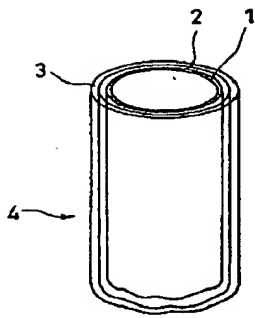
【図1】紙管タイプの層の構成を示す斜視図。

【図2】紙管タイプの蓋材結合部の断面図。

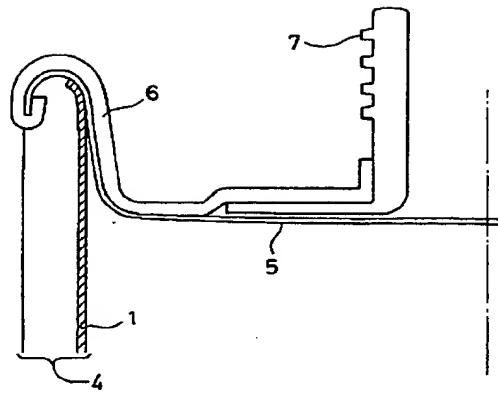
【符号の説明】

- 1 内面紙
- 2 補強紙
- 3 外面紙
- 4 紙管
- 5 蓋材
- 6 キャップ材
- 7 ねじ山

【図1】



【図2】





(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-105939

(43)公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 6 5 D 81/24

B 3 2 B 15/08

識別記号

F I

B 6 5 D 81/24

B 3 2 B 15/08

D

F

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平9-286018

(22)出願日

平成9年(1997)10月2日

(71)出願人 000186843

昭和アルミニウム株式会社

大阪府堺市海山町6丁224番地

(72)発明者 篠原 健

大阪府堺市海山町6丁224番地昭和アルミ

ニウム株式会社内

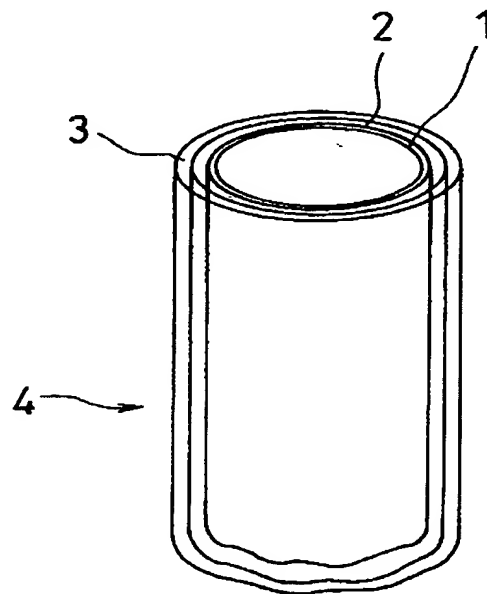
(74)代理人 弁理士 菊地 精一

(54)【発明の名称】 耐内容物性に優れた包装材料

(57)【要約】

【課題】 腐食性の高い内容物を包装するため、低コストであり耐食性に富むドライラミネート接着剤及びアルミニウム箔の新規な組み合わせによるラミネート複合材を用いた耐内容物性に優れた包装材料の提供。

【解決手段】 内面にシーラントフィルムを接着剤を用いて積層したアルミニウム箔ラミネート複合材からなる包装材料において、シーラントフィルムと耐薬品性のある下地処理をしたアルミニウム箔を、接着剤としてポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤または低密度ポリエチレンを用いて積層したラミネート複合材が用いられた耐内容物性に優れた包装材料。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 内面にシーラントフィルムを接着剤を用いて積層したアルミニウム箔ラミネート複合材からなる包装材料において、シーラントフィルムと耐薬品性のある下地処理をしたアルミニウム箔を、接着剤としてポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤または低密度ポリエチレンを用いて積層したラミネート複合材が用いられたことを特徴とする耐内容物性に優れた包装材料。

【請求項 2】 内面から、シーラントフィルム／（ポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤）／下地処理したアルミニウム箔、またはシーラントフィルム／低密度ポリエチレン／下地処理したアルミニウム箔からなるラミネート複合材の内面紙を用いたシーリング材の紙管タイプ用包装材料。

【請求項 3】 シーラントフィルム／（ポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤）／OPPフィルム／（ポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤）／下地処理したアルミニウム箔／AC（アンカーコート材）／LDPE（低密度ポリエチレン）／ホットメルトからなるシーリング材の紙管タイプ蓋材用包装材料。

【請求項 4】 シーラントフィルム／（ポリアミド／エポキシ系またはポリエステル／イソシアネート系ドライラミネート接着剤）／二軸延伸フィルム／（ポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤）／下地処理したアルミニウム箔／外装材からなるシーリング材のラミネート用包装材料。

【請求項 5】 下地処理したアルミニウム箔が、塗布型クロメート処理、塗布型ジルコニア系処理または金属カップリング剤のいずれかの下地処理したアルミニウム箔である請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の包装材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐食性のある包装材料、特に腐食性のある有機溶剤を含む物質のためのアルミニウム箔ラミネート複合材の開発に関する。一般にアルミニウム箔ラミネート複合材は広く包装材料として用いられているが、本発明のアルミニウム箔ラミネート複合材は建築用シーリング材、特に変性シリコーンシーリング材の紙管タイプ、ラミネートタイプ（ソーセージタイプ）の包装材料として使用するのに好適である。

## 【0002】

【従来の技術】 ドライラミネートによるアルミニウム箔ラミネート複合材は、一般に合成樹脂フィルムとアルミニウム箔をドライラミネート接着剤を用いて積層しているが、この際に使用するドライラミネート接着剤は、取扱性、接着強度などの優秀性から通常イソシアネート系のドライラミネート接着剤が用いられおり、この系のラミネート複合材が包装材料として広く用いられている。

一方建築用シーリング材としては、各種のシーリング材が用いられているが、硬化機構別に分類すると 2 成分系と 1 成分系に分類され、2 成分系は更に湿気硬化型、酸素硬化型、乾燥硬化型及び非硬化型などに分類される。これらのタイプのシーリング材のうち、湿気硬化型及び酸素硬化型は特にバリアー性（耐透湿性、耐酸素透過性）が必要とされるところから、包装材料としてはバリアー性に優れたアルミニウム箔ラミネート複合材が主として用いられている。これらの包装形式としては、小口用としては紙管タイプ（使用するガンが安価であるが、容器処理に問題がある。）、ビル建設などの大量を必要とする場合にはラミネートタイプ（特殊なガンを必要とする。）が用いられている。

【0003】 建築用シーリング材の包装として、アルミニウム箔ラミネート複合材を用いる包装の形式としては、シーラントフィルムが内面になり 2 成分系のシーリング材に接触するようになっている。変性シリコーンシーリング材は、変性シリコーン、可塑剤、充填剤、だれ防止剤、老化防止剤、脱水剤、接着付与剤、硬化触媒、着色剤などから構成されており、中にはアルミニウムに対して強い腐食性を有するものが含まれることが多い。シーラントフィルムはこれらの物質に十分な耐食性を有しており、それら腐食性物質単独では透過はほとんどないと考えられるが、それら腐食性物質が可塑剤などと共存する時は、その共同作用によりシーラントフィルムを透過易くなりアルミニウム箔を腐食させる。腐食が進行するとアルミニウム箔にピンホールが生じ、包装材料としてのバリアー性が失われることになる。このような腐食は温度が高いほど、保管期間が長いほど進行するので、これが進行すると商品の流通過程でシーリング材が硬化してしまい、使用できないなどの問題が生じてくる。アルミニウム箔に対する腐食性は変性シリコーン系のシーリング材が最も発生し易い。

【0004】 このようなトラブルの対策として湿気硬化タイプのシーリング材のラミネートタイプの包装材料に、アルミニウム箔の腐食を防止するため、ポリアクリロニトリル（PAN）を使用した PAN／アルミニウム箔を含むラミネート複合材の提案がある（特開平 7 - 8 9 5 7 9 号）。PAN フィルムは耐食材としては極めて有効であり、シーリング材包装材料として優れたラミネート複合材となるものと思われるが、PAN フィルムは極めて高価であると共に加工性に乏しく、また積層する時は PAN フィルムの両面に接着剤が必要となり、加工工程も増え、PAN の高コストに加え一層コスト高を招き、実用化するのには問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、アルミニウムを腐食する腐食性の高い内容物、特に建築用変性シリコーンシーリング材を包装するため、低コストであってこれらの腐食性内容物に対し耐食性に富むドライラミネ

10

20

30

40

50

ート接着剤及びアルミニウム箔の新規な組み合わせによるラミネート複合材を用いた耐内容物性に優れた包装材料を開発することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1) 内面にシーラントフィルムを接着剤を用いて積層したアルミニウム箔ラミネート複合材からなる包装材料において、シーラントフィルムと耐薬品性のある下地処理をしたアルミニウム箔を、接着剤としてポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤または低密度ポリエチレンを用いて積層したラミネート複合材が用いられた耐内容物性に優れた包装材料、(2) 内面から、シーラントフィルム／(ポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤)／下地処理したアルミニウム箔、またはシーラントフィルム／低密度ポリエチレン／下地処理したアルミニウム箔からなるラミネート複合材の内面紙を用いたシーリング材の紙管タイプ用包装材料、(3) シーラントフィルム／(ポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤)／OPPフィルム／(ポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤)／下地処理したアルミニウム箔／AC (アンカーコート材)／LDPE (低密度ポリエチレン)／ホットメルトからなるシーリング材の紙管タイプ容器蓋材用包装材料、(4) シーラントフィルム／(ポリアミド／エポキシ系またはポリエステル／イソシアネート系ドライラミネート接着剤)／二軸延伸フィルム／(ポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤)／下地処理したアルミニウム箔／外装材からなるシーリング材のラミネート用包装材料、及び(5) 下地処理をしたアルミニウム箔が、塗布型クロメート処理、塗布型ジルコニア系処理または金属カップリング剤のいずれかの下地処理したアルミニウム箔である上記

(1) ないし(4)のいずれかに記載の包装材料、を開発することにより上記の目的を達成した。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の耐内容物性に優れた包装材料としてのアルミニウム箔ラミネート複合材は、使用目的により全体的な構成を異にするが、基本的な構成として内容物に接するシーラントフィルムと酸素や水分のバリアー層としてのアルミニウム箔との接着剤としてポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤または低密度ポリエチレンを用いると共に下地処理したアルミニウム箔の組み合わせを用いる点にある。

【0008】従来、アルミニウムの耐食性、装飾性、耐摩耗性を向上させる目的に対しては、陽極酸化を中心とした応用技術によってその役割が果たされてきた。しかし最近における新しい用途への応用など需要分野が広がるにつれて、より高い耐食性や種々の機能が要求されるようになり塗装処理(化学皮膜処理)も広く用いられるようになってきた。本発明で使用するアルミニウム箔の下地処理としては、いわゆる化学皮膜処理といわれる塗

布型クロメート処理、塗布型ジルコニア系処理あるいは金属カップリング剤による表面処理などのように、表面に耐食性の皮膜を作成する処理をすることである。

【0009】これらの化学皮膜処理のうち、連続コイル処理が可能で、水洗工程が不要なことから処理設備が簡単で、処理コストが安価になり、塗膜密着性が良好な塗布型クロメート処理が最も好ましい。塗布型クロメート処理としては、ポリアクリル酸-3価クロム化合物-フッ化物-りん酸を含む処理を行うことにより行うことができる。アルミニウムの化学皮膜処理としてはクロム処理ほど一般的ではないが、塗布型ジルコニア(例えばポリアクリル酸-ジルコニウム塩)系処理も同様に使用することができる。耐食性は効果的には塗布型クロメート処理とさほど変わらない。金属カップリング剤による処理としては、シランカップリング剤、アルキルチタネートなどのプライマー処理に使用されている金属カップリング剤を用いてアルミニウム箔の表面処理をすれば良い。

【0010】従来、二液反応型ドライラミネート接着剤としては取扱性、接着性能的に極めて優れているイソシアネート系ドライラミネート接着剤、例えばポリエステル／イソシアネート系ドライラミネート接着剤がほとんど用いられてきた。しかしこの系のドライラミネート接着剤を使用するかぎりには、いかなる下地処理をしたアルミニウム箔を組み合わせたラミネート複合材であっても、シーリング材中に含まれる腐食性物質の浸透をシーラントフィルムが完全に防止できずアルミニウム箔が腐食されるため建築用シーリング材の包装材料としては不適當であった。本発明においては、これを解決するために接着剤をポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤に切り替えた。そしてこのポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤は、下地処理したアルミニウム箔と組み合わせた時に耐食性、耐内容物性、ラミネート強度が顕著に向上することを見出したことにある。

【0011】またシーラントフィルムとアルミニウム箔の接着剤として、押出ラミ法により低密度ポリエチレン(LDPEということもある。)を用い、下地処理したアルミニウム箔と組み合わせたラミネート複合材も同様に耐食性、耐内容物性、ラミネート強度に優れた包装材料となることも見出した。以下具体的に建築用シーリング材の包装材料の構成の一例について説明するがこれは単に例示に過ぎないものであり、本発明の対象はシーリング材に限定されるものではなく、またその構成もこれに限定されるわけではない。

【0012】本発明の建築用シーリング材のドライラミネート接着剤使用紙管タイプの包装材料の構成としては、内面紙、補強紙及び外面紙から構成され、更に内面紙が例えば高密度ポリエチレンフィルム(HDPEフィルム)／(ポリアミド／エポキシ系ドライラミネート接着剤)／下地処理アルミニウム箔／糊／紙などの構成を

取っている。本発明の一つはこの包装材料の内面紙の構成に用いられる接着層とアルミニウム箔の組み合わせに関するものであり、またその蓋材に関するものである。ここで下地処理アルミニウム箔とは、前述した塗布型クロメート処理、塗布型ジルコニア系処理、あるいはチタン-シリコン-もしくはアルミニウムカップリング剤で表面処理したアルミニウム箔を意味する。

【0013】押出ラミ法による紙管タイプ包装材料の内面紙の構成としては、HDPEフィルム/LDPE/下地処理アルミニウム箔/糊/紙から構成できる。紙管タイプの蓋材としては、シーラントフィルム/(ポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤)/二軸延伸フィルム/(ポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤)/下地処理したアルミニウム箔/AC/LDPE/ホットメルトの構成を取ることにより耐食性、耐内容物性、ラミネート強度に優れた包装容器とすることができる。なお蓋材のシーラントフィルムとしては、中密度ポリエチレン(MDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)を使用できる。またホットメルトとはヒートシール用の低融点樹脂組成物またはワックスなどである。

【0014】またラミネートタイプ包装材料としては、シーラントフィルム/(ポリアミド/エポキシ系またはポリエステル/イソシアネート系ドライラミネート接着剤)/二軸延伸フィルム/(ポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤)/下地処理したアルミニウム箔/接着剤/印刷層/外装フィルムなどいくつかの組み合わせを使用できる。この場合、シーラントフィルムとしては、エチレン-アクリル酸共重合体(EAA)、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、LLDPE、LDPE、未延伸ポリプロピレンフィルム(CPP)などが使用できる。また二軸延伸フィルムとしては、延伸ナイロンフィルム(ONY)、延伸ポリエステルフィルム(PET)、延伸ポリプロピレンフィルム(OPP)などを使用できる。外装フィルムとしてはOPP、PET、ONY、セロファンなどを用いることができる。シーラントフィルム/二軸延伸フィルム間と、下地処理したアルミニウム箔/印刷層間の接着剤は、ポリアミド/エポキシ系またはポリエステル/イソシアネート系ドライラミネート接着剤が使用できるが、二軸延伸フィルム/下地処理したアルミニウム箔間に用\*

\*いるポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤を用いた方が、同一ラインで処理できるので製造コストを下げる事ができるメリットがある。

【0015】本発明のいずれの包装材料においても、接着剤として、ポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤または低密度ポリエチレンを用いると共に、アルミニウム箔として下地処理をしたもの、例えばクロメート処理、ジルコニア系処理または金属カップリング剤を用いて下地処理をしたアルミニウム箔の組み合わせを用いることを必須の要件とするものであり、この組み合わせにおいて始めて耐食性、耐内容物性、ラミネート強度を発揮できる包装材料が得られるものである。

【0016】本発明の紙管タイプの包装材の構成及び内面紙の構成について説明する。紙管4全体の構成は、図1に示すように、内面紙1/補強紙2/外面紙3の3層からなっている。本発明はこの内面紙1としてそれを構成するシーラントフィルム/接着剤/アルミニウム箔の部分に特定の接着剤及びアルミニウム箔を用いたラミネート複合材からなる包装材料であり、この内面紙1(包装材料)の外側には補強紙2及び外面紙3として更に何層かの紙、アルミニウム箔、塗装及びそれらを接着するための各種の糊剤が用いられる。このラミネート複合材は図2に示されるように管状に成形された紙管4の一部を構成する。図2は紙管キャップの一部の拡大図であり、蓋材5のシーラントフィルム面は内容物側に、ホットメルト面はキャップ材6側に向け、キャップ材6に蓋材5をホットメルトで接着した後、キャップ材6を紙管4に咬合して結合した断面図である。7はキャップを結合するためのねじ山である。キャップ材6の形状は一定していないので本図はその1例に過ぎない。

#### 【0017】

##### 【実施例】

(実験方法) 所定のラミネート複合材を用いてパウチを製造し、内容物として変性シリコン系シーリング材を充填し、シールして密封した。この包装袋を60℃で10日、30日及び60日の所定の期間保持し、包装袋のアルミニウム箔の腐食の観察、ラミネート強度の経時変化をチェックした。実施例において腐食の発生、ラミネート強度の低下の評価は表1に示す基準によって行った。

#### 【0018】

##### 【表1】

評価値	○	△	×	××
腐食発生	なし	小	中	大
ラミ強度低下	なし	小	中	大

【0019】(実施例1) 紙管タイプのラミネート複合材(内面紙)及び蓋材を、表2に示す構成で作成し、腐食試験及びラミ強度の経時変化をテストした。結果を表

2に示す。

#### 【0020】

##### 【表2】

実施例1 シツクNo.		内 面 紙						蓋 材			
		1 [実]	2 [実]	3 [比]	4 [比]	5 [比]	6 [比]	7 [実]	8 [比]	9 [比]	10 [比]
下地処理		処理済			未処理			処理済		未処理	
接着剤		A	LDPE	B	A	LDPE	B	A	B	A	B
シツク構成		HDPE50 /(A) /A1 9 /糊 /紙	HDPE30 /LDPE 20/ /A1 9 /糊 /糊 /紙	HDPE50 /(B) /A1 9 /糊 /紙	HDPE50 /(A) /A1 9 /糊 /紙	HDPE30 /LDPE 20/ /A1 9 /糊 /紙	HDPE50 /(B) /A1 9 /糊/ 紙	MDPE40 /(A) /OPP30 /(A) /A1 40 /AC /LDPE 20/ ネット	MDPE40 /(B) /OPP30 /(B) /A1 40 /AC /LDPE 20/ ネット	MDPE40 /(A) /OPP30 /(A) /A1 40 /AC /LDPE 20/ ネット	MDPE40 /(B) /OPP30 /(B) /A1 40 /AC /LDPE 20/ ネット
10 日	腐食 ラミ 強度	○ ○	○ ○	× ×	○ ○	○ ○	×× ××	○ ○	○ ×	○ ××	○ ×
30 日	腐食 ラミ 強度	○ ○	○ ○	×× ××	×× ○	○ ○	×× ××	○ ○	×× ××	×× ××	×× ××
60 日	腐食 ラミ 強度	○ ○	○ ○	×× ××	×× △	○ △	×× ××	○ ○	×× ××	×× ××	×× ××

下地処理したアルミニウム箔の下地処理面は、ドライラミネート接着層またはLDPEとの接着面である。 AC：二液硬化型ウレタン系アンカーコート材。

但し、アルミニウム箔：1N30-O材

下地処理：塗布型クロメート処理。

接着剤A：二液反応型ポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤

同 B：二液反応型ポリエステル/イソシアネート系ドライラミネート接着剤

材料の厚さ：ミクロン

\*【0021】（実施例2）ラミネートタイプのラミネート複合材（内面紙）を表3に示す構成で作成し、腐食試験及びラミ強度の経時変化をテストした。結果を表3に示す。

【0022】

【表3】

\*

実施例 2 サンプルNo.		1 [実]	2 [比]	3 [比]	4 [比]
下地処理		処理済	処理済	未処理	未処理
接着剤		A	B	A	B
サンプル構成		PET 12/ (A)/ Al 9/ (A)/ ONY 15/ (A)/ EAA 30	PET 12/ (B)/ Al 9/ (B)/ ONY 15/ (B)/ EAA 30	PET 12/ (A)/ Al 9/ (A)/ ONY 15/ (A)/ EAA 30	PET 12/ (B)/ Al 9/ (B)/ ONY 15/ (B)/ EAA 30
10 日	腐食	○	×	○	×
	ラミ 強度	○	×	○	×
30 日	腐食	○	×	×	×
	ラミ 強度	○	×	○	×
60 日	腐食	○	×	×	×
	ラミ 強度	○	×	△	×

注) 条件及び記号は、表 2 と同じである。

#### 【0023】

【発明の効果】本発明は、内面にシーラントフィルムを接着剤を用いて積層したアルミニウム箔ラミネート複合材からなる包装材料において、シーラントフィルムとアルミニウム箔として耐薬品性のある下地処理をしたアルミニウム箔を、接着剤にポリアミド/エポキシ系ドライラミネート接着剤または低密度ポリエチレンを用いて積層したラミネート複合材を用いることにより、低コストであって、建築用変性シリコンシーリング材などの腐食性の高い内容物に対しても十分に耐食性を発揮し、アルミニウム箔の腐食によるピンホールなどにより吸湿、酸素バリア性の喪失などが無い耐内容物性に優れた包装\*

\* 材料を提供するものである。

#### 【図面の簡単な説明】

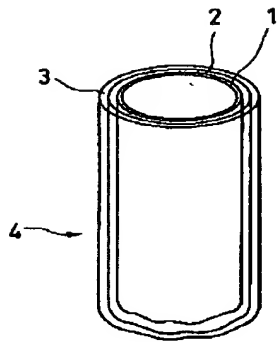
【図 1】紙管タイプの層の構成を示す斜視図。

【図 2】紙管タイプの蓋材結合部の断面図。

#### 【符号の説明】

- 1 内面紙
- 2 補強紙
- 3 外面紙
- 4 紙管
- 5 蓋材
- 6 キャップ材
- 7 ねじ山

【図1】



【図2】

